

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

21.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年12月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-366756

[ST.10/C]:

[JP2002-366756]

REC'D 13 JUN 2003

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

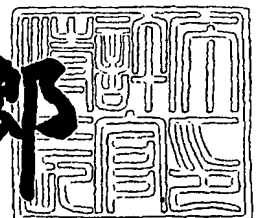
株式会社クラレ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3039578

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01472PP00

【提出日】 平成14年12月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 53/02
C08L 33/12

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 北野 一

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 社地 賢治

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 東田 昇

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 和田 功一

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 前田 瑞穂

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 伸縮性材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A と、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロック B を有する重量平均分子量が 30,000～200,000 のブロック共重合体、(b) アクリル系樹脂および (c) 軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比（質量比）で含有する重合体組成物からなる伸縮性材料。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、 W_a 、 W_b および W_c は重合体組成物を構成するブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の各成分の含有量（質量）を示す。]

【請求項 2】 重合体組成物を構成するブロック共重合体 (a) が、(1) 重量平均分子量 1,000～50,000 の α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A、および (2) 重量平均分子量が 1,000～30,000 であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1,4-結合量が 30%未満であるブロック b1 および重量平均分子量が 25,000～190,000 であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1,4-結合量が 30%以上であるブロック b2 を含む重合体ブロック B を有し、(A-b1-b2) 構造を少なくとも一つ含むことを特徴とする請求項 1 に記載の伸縮性材料。

【請求項 3】 相構造（モルフォロジー）において、 α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A と、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロック B を有する重量平均分子量が 30,000～200,000 のブロック共重合体 (a) が連続相（マトリックス）を形成し、アクリル系樹脂 (b) が平均分散粒子径 0.2 μm 以下で分散した海島構造を有することを特徴とする重合体組成物からなる請求項 1 または請求項 2 に記載の伸縮性材料。

【請求項 4】 伸縮性材料の形態が、前記重合体組成物よりなるフィルム、

ストランド、帯状体または不織布である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の伸縮性材料。

【請求項 5】 J I S K 6 2 5 1 記載のダンベル 2 号で打ち抜いた厚さ 1 mm の試験片を用いて、2 5 ℃ 雰囲気下、つかみ具距離 7 0 mm、試験速度 2 0 mm / 分の条件で 5 0 % 伸長させた時の応力が 0 . 8 M P a 以上であり、かつその状態のまま 2 時間保持させた後の応力保持率が 5 0 % 以上である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の伸縮性材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は α -メチルスチレンを主体とした重合体ブロックをハードセグメントとするブロック共重合体である熱可塑性エラストマーを含有する重合体組成物からなる伸縮性材料に関する。本発明の伸縮性材料は成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学的強度、応力緩和性（応力保持率）に優れ、引張永久歪みが小さいなどの性能に優れることから、それらの特性を活かして、伸縮性を必要とする広範な用途へ使用できる。また、本発明の伸縮性材料は伸長応力などに代表される伸長特性に優れるので、該伸縮性材料の薄膜化や目付け量低減が可能となり、低価格化、省資源化などが実現できる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

熱可塑性エラストマーは常温でゴム弾性を有し、かつ加熱により可塑化・溶融するので成形加工が容易であり、しかもリサイクル使用が可能であることから、伸縮性材料として衛生材料、医療用材料、ベルト用材料、雑貨などの幅広い分野で使用されている。

【 0 0 0 3 】

これらの熱可塑性エラストマーの中では、熱可塑性ポリウレタンエラストマーが、伸長応力と応力緩和性が良好である観点から、伸縮性材料として広く使用されている。また、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体（S B S）やスチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体（S I S）およびその水素

添加物などのスチレン系熱可塑性エラストマーも、安価で柔軟性、ゴム弾性、リサイクル性などに優れる点から使用されている。

一方、スチレン系熱可塑性エラストマーについては、伸縮性材料への適用に際し、成形加工性、伸長応力などに代表される伸長特性などの改良を目的として種々の提案がなされ、例えば（１）ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A を少なくとも 2 個、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B を少なくとも 2 個有するブロック共重合体を水素添加した水素添加ブロック共重合体と、ポリオレフィンからなる繊維で構成され、水素添加ブロック共重合体とポリオレフィンが特定の重量割合であり、かつ平均繊維径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の極細繊維から構成される、優れた伸長特性（伸度、伸長回復性）、強度（耐水圧）、耐光性を有し、しかもソフトな風合いを有する伸縮性不織布（特許文献 1 参照）、（２）主としてビニル芳香族化合物から構成された重合体ブロック A を少なくとも 2 個、主として共役ジエン化合物から構成された重合体ブロック B を少なくとも 2 個有し、かつ、少なくとも 1 個の重合体ブロック B がポリマー鎖の末端にあり、全体の数平均分子量およびビニル芳香族化合物の含有量が特定範囲にあるブロック共重合体の水素添加物から製造された熱可塑性繊維よりなる、伸長特性などに優れた伸縮性不織布（特許文献 2 参照）、（３）（a）ポリアミドやポリエステルなどの極性の官能基を有する熱可塑性重合体、および（b）ビニル芳香族化合物重合体ブロックと共役ジエン化合物重合体ブロックとからなるブロック共重合体および／またはその水素化物に、もしくは該共重合体を幹部分とし、グラフト部分がラジカル崩壊型ポリマーであるブロック・グラフト共重合体に、前記熱可塑性重合体（a）と結合するかあるいは相互作用を示す官能基を含有する分子単位（例えば無水マレイン酸基など）が結合した変性ブロック共重合体および／または変性ブロック・グラフト共重合体を含有する熱可塑性重合体組成物より形成される伸長回復性、柔軟性、耐光性などに優れる伸縮性不織布（特許文献 3 参照）などが知られている。

【0004】

【特許文献 1】

特開平 3-130448 号公報

【特許文献2】

特開平2-259151号公報

【特許文献3】

特開昭63-203857公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

熱可塑性ポリウレタンエラストマーは成形加工性、応力緩和性、伸長応力などに優れる反面、耐加水分解性、耐候性に乏しく、大幅な性能低下や黄変が起こる恐れがあるという問題点を有している。

また、上記特許文献1～3に記載されている伸縮性材料は、成形加工性、応力緩和性、引張永久歪み、伸長応力のバランスの点で必ずしも満足できるものではない。

しかして、本発明の目的は、上記した従来の伸縮性材料における問題点を解決し、柔軟性、ゴム弾性、力学的強度、応力緩和性が良好で引張永久歪みが小さく、成形加工が容易な重合体組成物からなり、伸長応力などに代表される伸長特性に優れる伸縮性材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく検討を重ねた。その結果、 α -メチルスチレンを主体としたブロックをハードセグメントとするブロック共重合体、アクリル系樹脂および必要に応じて軟化剤を含有する重合体組成物の配合割合を特定の範囲にすると、 α -メチルスチレンを主体としたブロックをハードセグメントとするブロック共重合体が連続相（マトリックス）を形成し、その中にアクリル系樹脂が微分散し、特定の海島形態の相構造（モルフォロジー）になることを見出した。

そして、上記した特定の相構造を有する重合体組成物は、柔軟性、ゴム弾性、力学的強度、応力緩和性が良好で、引張永久歪みが小さく、成形加工性などの諸特性に優れ、そして該重合体組成物からなる伸縮性材料は伸長応力などに代表される伸長特性に優れており、衛生材料、医療用材料、雑貨などの幅広い分野で有

効に使用し得ることを見出して本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明は、(a) α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A と、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロック B を有する重量平均分子量が 30,000~200,000 のブロック共重合体、(b) アクリル系樹脂および (c) 軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比（質量比）で含有する重合体組成物からなる伸縮性材料である。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、 W_a 、 W_b および W_c は重合体組成物を構成するブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の各成分の含有量（質量）を示す。]

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の伸縮性材料を形成する重合体組成物において使用するブロック共重合体 (a) は、 α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A と、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロック B を有する重量平均分子量が 30,000~200,000 のブロック共重合体である。かかるブロック共重合体 (a) において、重合体ブロック A は α -メチルスチレンに由来する構造単位のみで構成されているのが好ましい。但し、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、重合体ブロック A は α -メチルスチレン以外の不飽和単量体、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、イソブチレン、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、*N*-ビニルカルバゾール、 β -ピネン、8,9-*p*-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどに由来する構造単位の 1 種または 2 種以

上を少量、好ましくは重合体ブロック A に対する割合として 10 質量%以下の範囲で有していてもよい。

【0009】

ブロック共重合体 (a) における重合体ブロック A の含有量は、重合体組成物から得られる伸縮性材料の応力緩和性および引張永久歪みの観点から、5~45 質量%の範囲内であることが好ましく、15~40 質量%の範囲内であることがより好ましい。なお、ブロック共重合体 (a) における重合体ブロック A の含有量は、例えば¹H-NMR スペクトルなどにより求めることができる。

【0010】

ブロック共重合体 (a) における重合体ブロック B は、共役ジエンまたはイソブチレンからなり、水素添加されていてもよい。重合体ブロック B を構成する共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどを挙げることができ、重合体ブロック B はこれらの共役ジエンのうち 1 種類単独で構成されていても、または 2 種類以上から構成されていてもよい。そのうちでも、重合体ブロック B は、ブタジエン、イソプレン、ブタジエンとイソプレンの混合物、またはイソブチレンから構成されていることが好ましい。

【0011】

重合体ブロック B が共役ジエンから構成される場合において、共役ジエンに由来する構造単位のマクロ構造は特に制限されないが、例えば重合体ブロック B がブタジエンから構成されている場合は、その 1, 2-結合単位の割合が 5~90 モル%であることが好ましく、20~70 モル%であるのがより好ましい。また、重合体ブロック B がイソプレンから構成されているか、またはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されている場合は、その 1, 2-結合単位および 3, 4-結合単位の合計が 5~80 モル%であることが好ましく、10~60 モル%であるのがより好ましい。

【0012】

また、重合体ブロック B が 2 種以上の共役ジエン (例えば、ブタジエンとイソブチレン) から構成されている場合は、それらの結合形態は特に制限はなく、ラン

ダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロックまたはそれらの2種以上の組合わせからなることができる。

【0013】

重合体ブロックBが共役ジエンから構成される場合には、耐熱性や耐候性の観点から、共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の50モル%以上が水素添加（水添）されていることが好ましく、70モル%以上が水添されていることがより好ましく、90モル%以上が水添されていることがさらに好ましい。

なお、上記の水素添加率は、重合体ブロックB中の共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の含有量を、水素添加の前後において、ヨウ素価測定、赤外分光光度計、 ^1H -NMRスペクトルなどによって測定し、該測定値から求めることができる。

【0014】

重合体ブロックBは共役ジエンまたはイソブチレンから構成され、水素添加されていてもよい。そして、重合体ブロックBは、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、他の不飽和単量体、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、 N -ビニルカルバゾール、 β -ピネン、8,9- p -メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどに由来する構造単位の1種以上を少量、好ましくは重合体ブロックBに対する割合として10質量%以下の範囲で有していてもよい。

【0015】

ブロック共重合体（a）は、重合体ブロックAと重合体ブロックBとが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの2つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらのうちでも、重合体ブロックAと重合体ブロックBの結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロックAをAで、また重合体ブロックBをBで表したときに、A-B-Aで示されるトリブロック共重合体、A-B-A-Bで示され

るテトラブロック共重合体、 $A-B-A-B-A$ で示されるペンタブロック共重合体などを挙げることができる。中でも、トリブロック共重合体 ($A-B-A$) が、ブロック共重合体 (a) の製造の容易性、柔軟性などの点から好ましく用いられる。

【0016】

ブロック共重合体 (a) の重量平均分子量は、30,000～200,000の範囲である必要があり、35,000～180,000の範囲であるのが好ましく、50,000～150,000の範囲であるのがより好ましい。ブロック共重合体 (a) の重量平均分子量が30,000未満である場合には、重合体組成物から得られる伸縮性材料の力学強度が低下し、一方、200,000を超える場合には重合体組成物の成形加工性が劣り、また重合体組成物から得られる伸縮性材料の応力緩和性や引張永久歪みが低下する。

なお、ここでいう重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

【0017】

ブロック共重合体 (a) は、本発明の趣旨を損なわない限り、分子鎖中および／または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を1種または2種以上有していてもよい。また、ブロック共重合体 (a) として、前記した官能基を有するブロック共重合体 (a) と官能基を有さないブロック共重合体 (a) を混合して使用してもよい。

【0018】

ブロック共重合体 (a) は、アニオン重合法によって製造することができ、次のような具体的な合成例が示される。(1) テトラヒドロフラン溶媒中で1,4-ジリチオー1,1,4,4-テトラフェニルブタンなどのジアニオン系開始剤を用いて共役ジエンを重合後に、 -78°C の条件下で α -メチルスチレンを逐次重合させ、 $A-B-A$ で示されるトリブロック共重合体を得る方法 (マクロモレキュールズ (Macromolecules)、2巻、453-458頁 (1969年) 参照)、(2) シクロヘキサンなどの非極性溶媒中で α -メチルスチレ

ンを *sec*-ブチルリチウムなどのアニオン重合系開始剤で重合させた後、共役ジエンを重合させ、その後、テトラクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのカップリング剤 (α , α' -ジクロロ-*p*-キシレン、安息香酸フェニルなどを用いることもできる) を添加してカップリング反応を行ない、 $(A-B)_n$ X型ブロック共重合体を得る方法 (カウチュック グミ クンストstoff (Kautschuk Gummi Kunststoff)、37巻、377-379頁 (1984年) ; ポリマー ブリティン (Polym. Bull.)、12巻、71-77頁 (1984年) 参照)、(3) 非極性溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1~10質量%の濃度の極性化合物の存在下、 $-30\sim 30^\circ\text{C}$ の温度にて、5~50質量%の濃度の α -メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させた後、カップリング剤を添加して、 $A-B-A$ 型ブロック共重合体を得る方法、(4) 非極性溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1~10質量%の濃度の極性化合物の存在下、 $-30\sim 30^\circ\text{C}$ の温度にて、5~50質量%の濃度の α -メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させ、得られる α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに α -メチルスチレン以外のアニオン重合性モノマーを重合させ $A-B-C$ 型ブロック共重合体を得る方法。

上記ブロック共重合体の具体的製造方法中、(3) および(4)の方法が好ましく、特に(3)の方法がより好ましい方法として採用される。以下、上記方法について具体的に説明する。

【0019】

上記の方法において開始剤として用いられる有機リチウム化合物としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどのモノリチウム化合物、およびテトラエチレンジリチウムなどのジリチウム化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

【0020】

α -メチルスチレンの重合時に使用される溶媒は非極性溶媒であり、例えばシ

クロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらの非極性溶媒は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

【0021】

α -メチルスチレンの重合時に使用される極性化合物とは、アニオン種と反応する官能基（水酸基、カルボニル基など）を有しない、分子内に酸素原子、窒素原子などの複素原子を有する化合物であり、例えばジエチルエーテル、モノグライム、テトラメチルエチレンジアミン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。これらの極性化合物は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

反応系中における極性化合物の濃度は、 α -メチルスチレンを高い転化率で重合させ、この後の共役ジエンを重合させる際に、共役ジエン重合体ブロック部の1,4-結合量を制御する観点から、0.1～10重量%の範囲にあることが好ましく、0.5～3重量%の範囲がより好ましい。

【0022】

反応系中における α -メチルスチレン濃度は、 α -メチルスチレンを高い転化率で重合させ、また重合後期における反応溶液の粘度の点から、5～50質量%の範囲にあることが好ましく、25～40質量%の範囲がより好ましい。

【0023】

なお、上記の転化率とは、未重合の α -メチルスチレンが重合によりブロック共重合体へと転化された割合を意味し、本発明においてその程度は70%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。

【0024】

α -メチルスチレンの重合時の温度条件は、 α -メチルスチレンの天井温度（重合反応が平衡状態に達して実質的に進行しなくなるときの温度）、 α -メチルスチレンの重合速度、リビング性などの点から-30～3.0℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは-20～10℃、さらに好ましくは-15～0℃である。重合温度を30℃以下とすることにより、 α -メチルスチレンを高い転

化率で重合させることができ、さらに生成するリビングポリマーが失活する割合も小さく、得られるブロック共重合体中にホモポリ α -メチルスチレンが混入するのを抑え、物性が損なわれない。また、重合温度を -30°C 以上とすることにより、 α -メチルスチレンの重合後期において反応溶液が高粘度化することなく攪拌でき、低温状態を維持するのに必要な費用がかさむこともないため、経済的にも好ましい。

【0025】

上記方法においては、 α -メチルスチレン重合体ブロックの特性が損なわれない限り、 α -メチルスチレンの重合時に他のビニル芳香族化合物を共存させ、これを α -メチルスチレンと共重合させてもよい。ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどが挙げられる。ビニル芳香族化合物は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

【0026】

有機リチウム化合物を開始剤に用いた α -メチルスチレンの重合によりリビングポリ α -メチルスチリルリチウムが生成するので、次いでこのものに共役ジエンを重合させる。共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンは単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。この中でもブタジエンまたはイソプレンが好ましく、これらは混合して用いてもよい。

【0027】

共役ジエンは反応系に添加することにより重合に供される。共役ジエンを反応系に添加する方法としては、特に制限はなく、リビングポリ α -メチルスチリルリチウム溶液に直接添加しても、あるいは溶媒で希釈して添加してもよい。共役ジエンを溶媒に希釈して添加する方法としては、共役ジエンを加えた後、溶媒で希釈するか、または共役ジエンと溶媒を同時に投入するか、あるいは溶媒で希釈した後に共役ジエンを加えてもよい。好適には、リビングポリ α -メチルスチリ

ルリチウムに対して1～100モル当量、好ましくは5～50モル当量に相当する量の共役ジエンを添加して重合させて共役ジエンブロック（以下、これを重合体ブロックb1と称することがある）を形成してリビング活性末端を変種した後、溶媒で希釈し、続いて残りの共役ジエンを投入し、30℃を超える温度、好ましくは40～80℃の温度範囲で重合反応を行い、共役ジエンブロックをさらに形成（以下、これを重合体ブロックb2と称することがある）させる方法が推奨される。なお、リビングポリ α -メチルスチリルリチウムの活性末端を変種するに際し、共役ジエンの代りにスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどのビニル芳香族化合物を用いてもよい。

【0028】

ここで希釈に用いることができる溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いても、または2種以上を混合して用いてもよい。

【0029】

リビングポリ α -メチルスチリルリチウムに共役ジエンを共重合させて得られる α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに、例えば、多官能性カップリング剤を反応させることにより、トリブロックまたはラジアルテレブロック型のブロック共重合体（a）を製造することができる。この場合のブロック共重合体は、多官能性カップリング剤の使用量を調整することにより得られる、ジブロック、トリブロック、ラジアルテレブロック型のブロック共重合体を任意の割合で含む混合物であってもよい。多官能性カップリング剤としては、安息香酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸エチル、酢酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸フェニル、ピバリン酸エチル、 α , α' -ジクロロ-*o*-キシレン、 α , α' -ジクロロ-*m*-キシレン、 α , α' -ジクロロ-*p*-キシレン、ビス（クロロメチル）エーテル、ジブロモメタン、ジヨードメタン、フタル酸ジメチル、ジク

ロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、トリクロロメチルシラン、テトラクロロシラン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。なお、多官能性カップリング剤の使用量は、ブロック共重合体（a）の重量平均分子量に応じて適宜調整すればよく、厳密な意味での制限はない。

【0030】

α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに多官能性カップリング剤を反応させることにより得られるトリブロックまたはラジアルテレブロック型のブロック共重合体（a）を水素添加（水添）する場合には、必要に応じてアルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加してカップリング反応を停止させたのち、後述する公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添することにより、水添されたブロック共重合体（a）とすることができる。

【0031】

また、 α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体（a）を水素添加する場合には、リビングポリ α -メチルスチリルリチウムに共役ジエンを重合させた後、アルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加して重合反応を停止させ、後述する公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添して、水添されたブロック共重合体（a）とすることができる。

【0032】

α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなる未水添のブロック共重合体、または α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに多官能性カップリング剤を反応させることにより得られる未水添のトリブロックまたはラジアルテレブロック型ブロック共重合体（いずれも本発明で使用するブロック共重合体（a）に包含される）は、その製造に使用された溶媒を置換することなく、そのまま水素添加に供することができる。

【0033】

水添反応は、ラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Niなどの金属をカ

ーボン、アルミナ、珪藻土などの担体に担持させた不均一触媒；遷移金属化合物（オクチル酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、コバルトアセチルアセトナートなど）とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物などとの組み合わせからなるチーグラ系触媒；チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス（シクロペンタジエニル）化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムなどの有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などの水添触媒の存在下に、通常、反応温度20～100℃、水素圧力0.1～10MPaの範囲の条件下で行うことができる。未水添のブロック共重合体（a）は共役ジエン重合体ブロックB中の炭素－炭素二重結合の70%以上、特に好ましくは90%以上が飽和されるまで水添されることが望ましく、これによりブロック共重合体（a）の耐候性を高めることができる。

【0034】

本発明に用いるブロック共重合体（a）は、上記方法で得られたものが好ましく用いられ、特に、非極性溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1～10重量%の濃度の極性化合物の存在下、－30～30℃の温度にて5～50重量%の濃度の α -メチルスチレンを重合させ、次いで共役ジエンの重合に際して、まずリビングポリ α -メチルスチリルリチウムに対して1～100モル当量の共役ジエンを添加してリビング活性末端を変種しつつ重合させて重合体ブロックb1を形成し、次いで反応系を30℃を超える温度として、共役ジエンを追加して重合させて重合体ブロックb2を形成せしめて得られたものであることが、ブロック共重合体の低温特性が優れる点から望ましい。すなわち、この場合、重合体ブロックBは、重合体ブロックb1および重合体ブロックb2より成る。

【0035】

上記ブロック共重合体（a）は、その構造として直鎖状、分岐状などに限定はされないが、中でも、（A-b1-b2）構造を少なくとも一つ有するブロック共重合体が好ましく、A-b1-b2-b2-b1-A型共重合体、A-b1-

b 2-b 2-b 1-A型共重合体とA-b 1-b 2型共重合体の混合物、(A-b 1-b 2) n X型共重合体(Xはカップリング剤残基を表す、nは2以上の整数である)などが挙げられる。

【0036】

上記ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックAの重量平均分子量は1,000~50,000の範囲であるのが好ましく、2,000~40,000の範囲であるのがより好ましい。

また、上記ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックb 1の重量平均分子量は1,000~30,000の範囲であるのが好ましく、2,000~25,000の範囲であるのがより好ましく、かつ重合体ブロックb 1を構成する共役ジエン単位の1,4-結合量は30%未満であることが好ましい。

さらに、上記ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックb 2の重量平均分子量は25,000~190,000の範囲であるのが好ましく、30,000~100,000の範囲であるのがより好ましく、かつ重合体ブロックb 2を構成する共役ジエン単位の1,4-結合量は30%以上、好ましくは35%~95%の範囲、より好ましくは40%~80%の範囲である。

【0037】

また、重合体ブロックBがイソブチレンから構成されるブロック共重合体(a)は、1,4-ジ(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,4-ジ(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンなどを用いる通常のカチオンリビング重合などにより得られる。例えば、ヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素溶媒；塩化メチル、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素溶媒中で、1,4-ジ(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼンまたは1,4-ジ(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンと、四塩化チタンなどのルイス酸を組み合わせた開始剤を用いて、必要に応じさらにピリジン、2,6-ジtert-ブチルピリジンなどを添加して、-10~-90℃の温度条件下でイソブチレンをカチオン重合してリビングポリマーを得、続いて α -メチルスチレンをカチオン重合することによってポリ(α -メチルスチレン)-ポリイソブチレン-ポリ(α -メチルスチレン)トリブロック共重合体を製造することができる。

【 0 0 3 8 】

本発明の伸縮性材料を形成する重合体組成物において使用するアクリル系樹脂 (b) は、メタクリル酸メチルの単独重合体、またはメタクリル酸メチルを主成分として他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体である。他の共重合性を有する単量体としては、例えばアクリル酸またはその金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 s-ブチル、アクリル酸 t-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸またはその金属塩；メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 s-ブチル、メタクリル酸 t-ブチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸エステル；酢酸ビニル；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；無水マレイン酸；N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

これらをメタクリル酸メチルと共重合させる場合は、1種類を単独で使用してもよいし、2種以上の化合物を併用して共重合させてもよい。メタクリル酸メチルと他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体においては、他の共重合性を有する単量体の比率はアクリル系樹脂の持つ性質を大きく変化させない比率であることが好ましく、30質量%以下であるのが好ましく、25質量%以下であるのがより好ましい。

【 0 0 4 0 】

アクリル系樹脂 (b) は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの一般の重合手法によって製造が可能であり、その製造方法には特に制限はない。また、本発明では、アクリル系樹脂 (b) として公知のものを特に制限なく用いることもできる。例えば、三菱レイヨン (株) 製の「アクリペット (ACRYPET)」(商品名)、旭化成 (株) 製の「デルペット (DELPET)」(商品名)、住友化学工業 (株) 製の「スミベックス (SUMIPEX)」(商品名)、(株) クラレ製の「パラペット (PARAPET)」(商品名)などを挙げることができる。

【0041】

本発明の伸縮性材料を形成する重合体組成物において必要に応じて使用する軟化剤（c）としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系などの炭化水素系油；落花生油、ロジンなどの植物油；リン酸エステル；低分子量ポリエチレングリコール；流動パラフィン；低分子量ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合オリゴマー、液状ポリブテン、液状ポリイソブレンまたはその水素添加物、液状ポリブタジエンまたはその水素添加物などの炭化水素系合成油などの公知の軟化剤を用いることができる。これらは1種類を単独で、または2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、本発明においては、軟化剤（c）としてパラフィン系の炭化水素系油やエチレン- α -オレフィン共重合オリゴマーなどの炭化水素系合成油が好適に使用される。

【0042】

本発明の伸縮性材料を形成する重合体組成物においては、ブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）および軟化剤（c）は、重合体組成物を構成するブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）、軟化剤（c）各成分の含有量（質量）をそれぞれ W_a 、 W_b 、 W_c とするととき、下記式①および式②を満足する配合比（質量比）で含有することが必要である。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

【0043】

W_b / W_a の値、すなわち重合体組成物におけるブロック共重合体（a）に対するアクリル系樹脂（b）の含有量の比（質量比）が0.05未満であると、重合体組成物およびそれからなる伸縮性材料の成形加工性や伸長応力などが不十分になり、一方2を超えると重合体組成物からなる伸縮性材料の柔軟性、ゴム弾性、力学強度、応力緩和性や引張永久歪みなどが不良になる。 W_b / W_a の値のより好ましい範囲は0.1～1.6である。

【0044】

また、 $W_c / (W_a + W_b + W_c)$ の値、すなわちブロック共重合体（a）、

アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の合計含有量に対する軟化剤 (c) の含有量の比 (質量比) が 0.5 を超えると、重合体組成物からなる伸縮性材料の力学強度、伸長応力が乏しくなるほか、応力緩和性や引張永久歪みなどが低下する。

【0045】

本発明の伸縮性材料を形成する重合体組成物においては、ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) が前記した式①および式②を満足する量で含有することにより、相構造 (モルフォロジー) において、ブロック共重合体 (a) が連続相 (マトリックス) を形成し、その中に、アクリル樹脂 (b) が微分散した海島構造を有することが特徴である。かかる重合体組成物は、ブロック共重合体 (a) がマトリックスを形成することによって、柔軟性、高度なゴム弾性、優れた応力緩和性と引張永久歪みの低減に寄与する。また、ブロック共重合体 (a) のマトリックス中に、アクリル系樹脂 (b) が分散粒子相として存在することによって、アクリル樹脂 (b) の性能を保持しながら、伸長応力がブロック共重合体 (a) 単独の場合に比べて格段に向上する。

これらの中でも、アクリル樹脂 (b) が平均分散粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 以下で分散した重合体組成物が、上記した物性向上の観点から特に好ましい。

【0046】

なお、本発明の伸縮性材料を形成する重合体組成物においてアクリル樹脂 (b) を平均分散粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 以下で分散させる手法としては、アクリル樹脂 (b) とブロック共重合体 (a) の配合比 (W_b/W_a)、また軟化剤 (c) の存在量によっても異なるが、例えば、混練時の混練温度と剪断速度において、アクリル樹脂 (b) の溶融粘度と、ブロック共重合体 (a) またはブロック共重合体 (a) と軟化剤 (c) が混合した際の溶融粘度とができるだけ近い値となるように各成分を選択する方法が好ましい。

【0047】

本発明の伸縮性材料を形成する重合体組成物において、ブロック共重合体 (a) がマトリックスを構成し、アクリル系樹脂 (b) が分散粒子相を構成していることは、例えば、透過電子顕微鏡で観察して確認することができる。

すなわち、例えば射出成形により厚さ 2 mm の重合体組成物のシート状物を成形し、それを凍結条件下でマイクロームにより切断して、切片をルテニウム酸で染色した後、破断面を透過電子顕微鏡で観察することによって、ブロック共重合体 (a) がマトリックスを構成しアクリル系樹脂 (b) が分散粒子相を構成していることを確認できる。また、アクリル系樹脂 (b) の平均分散粒子径は、顕微鏡写真で観察することができる分散粒子の長径をものさしで計測し、その長さを顕微鏡写真撮影倍率で割った値の 1 0 0 個の平均値をとることにより求めることができる。

【 0 0 4 8 】

本発明の伸縮性材料を形成する重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、上記のブロック共重合体 (a) やアクリル系樹脂 (b) とは異なる熱可塑性重合体や、ゴム補強剤または充填剤をさらに含有していてもよい。

【 0 0 4 9 】

他の熱可塑性重合体としては、例えば、各種ポリエチレン、各種ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体やエチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ポリ (α -メチルスチレン)、スチレン-アクリロニトリル共重合体などのスチレン系樹脂；ブロック共重合体 (a) とは異なる、スチレンからなるブロックをハードセグメントとするスチレン系ブロック共重合体；ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、熱可塑性ポリオレフィンエラストマー、架橋型の熱可塑性ポリオレフィンエラストマーなどを挙げることができる。これらは 1 種を単独で、また 2 種以上を併用してもよい。他の熱可塑性重合体を含有させる場合、その含有量は、好ましくは重合体組成物に対して 1 0 質量% 以下である。

【 0 0 5 0 】

一方、ゴム補強剤または充填剤としては、例えばカーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ酸土などの無機充填剤；ゴム粉末、木粉などの有機充填剤などを挙げることができる。これらは 1 種を単独で、また 2 種以上を併用してもよい。ゴム補強剤または充填剤を含有させる場合、その含有量は好まし

くは重合体組成物に対して 3 0 質量%以下である。

【 0 0 5 1 】

また、本発明の伸縮性材料を形成する重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、顔料、架橋剤などをさらに含有してもよい。

【 0 0 5 2 】

本発明で用いる重合体組成物を得るための混合は、従来の慣用の方法で行うことができる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ブラベンダー、オープンロール、ニーダーなどの混練機を使用して、各構成成分を混練して重合体組成物を得る。その際の混練温度としては、一般に 1 6 0 ~ 2 8 0 ° C の範囲が好ましく、1 9 0 ~ 2 6 0 ° C の範囲がより好ましい。

【 0 0 5 3 】

上記混練に際しては、例えば (1) 重合体組成物を構成する全ての成分を、混練する前にヘンシェルミキサーやタンブラーのような混合機を用いて予めドライブレンドしておき、一括混練する方法； (2) 軟化剤 (c) を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィーダーなどを用いて混練機内に所定量の軟化剤 (c) を添加する方法； (3) アクリル樹脂 (b) を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィーダーなどを用いて混練機内に所定量のアクリル樹脂 (b) を添加する方法などが挙げられ、いずれの方法を採用してもよい。

【 0 0 5 4 】

このようにして得られた重合体組成物から、本発明の伸縮性材料を作成する。本発明における伸縮性材料の形態は特に制限されず、例えば、フィルム、帯状体、ストランド、不織布など、用途に応じて、それぞれに適した形態にすることができる。

【 0 0 5 5 】

本発明において、前記した重合体組成物から伸縮性材料を賦形する方法は特に制限されず、伸縮性材料の形態に応じた一般的な成形加工方法を好適に使用できる。例えばフィルム、ストランドまたは帯状体に賦形する場合、フィルム、帯状体の場合は T ダイを、ストランドの場合はストランドダイを使用し、一軸押出成

形機または二軸押出成形機を用いて成形することができる。また、不織布に賦形する場合は、例えば、通常のメルトブローン不織布製造装置を用いて、前記した該重合体組成物を溶融紡糸し、その繊維群を捕集面上で繊維ウェブを形成させることによってメルトブローン不織布を製造できる。また、予め繊維ウェブを形成させ、その後ロールなどによって加熱を行い、繊維の接点を部分接着させるスパンボンド法によっても不織布を製造できる。

【 0 0 5 6 】

前記した重合体組成物から伸縮性材料を賦形する際の加工温度としては、一般に $160 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度が好ましく、 $170 \sim 290^{\circ}\text{C}$ の温度がより好ましい。

【 0 0 5 7 】

伸縮性材料の形態がフィルムである場合、その厚さや幅は特に制限されないが、通常、フィルムの厚みは $15 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。伸縮性材料の形態がストランドの場合、該ストランドの断面形状は特に制限されず、例えば円、楕円、方形などの形状が好ましい。伸縮性材料の形態が帯状体である場合、その厚さや幅は特に制限されないが、通常、帯状体の厚みは $200 \mu\text{m} \sim 2 \text{mm}$ の範囲が好ましい。

伸縮性材料の形態が不織布である場合、該不織布を構成する繊維の繊度、目付などに特に制限はなく、用途に応じて適したものにすることができる。なお、伸縮性材料の形態が不織布である場合、不織布を構成する繊維は繊度の均一な長繊維であることが伸長応力、応力緩和性、残留歪みに優れる観点から好ましい。また、該不織布の目付は、取り扱い性などの点から、 $5 \sim 200 \text{g/m}^2$ の範囲が好ましい。

【 0 0 5 8 】

本発明の伸縮性材料は前記した重合体組成物よりなり、該重合体組成物に由来する成形加工性、力学強度、柔軟性、ゴム弾性などの諸特性に加え、応力緩和性、伸長応力および引張永久歪みなどに優れる。本発明の伸縮性材料の中でも、特に、JIS K 6251 記載のダンベル 2 号で打ち抜いた厚さ 1mm の試験片を用いて、 25°C 雰囲気下、つかみ具距離 70mm 、試験速度 20mm/分 の条

件で50%伸長させた時の応力が0.8MPa以上であり、かつその状態のまま2時間保持させた後の応力保持率が50%以上である伸縮性材料は、該伸縮性材料の薄膜化や目付け量低減が可能となり、低価格化、省資源化などが実現できる。この場合、上記条件で測定したときの伸長応力（50%伸長時）は1MPa以上であるのがより好ましい。また、かかる伸長応力の数値の上限に特に制限はないが、伸縮性材料としての実用性の観点からは、通常、15MPa以下であるのが好ましく、10MPa以下であるのがより好ましい。さらに、上記条件での応力保持率は、70%以上であるのがより好ましい。

【0059】

本発明の伸縮性材料は前記した諸特性を活かして、単独で、または少なくとも一方向に伸長し得る伸長性布帛、ヒダ付き布帛などの伸び可能な布帛と複層させて、紙おむつ、トイレットトレーニングパンツ、生理用品、下着などの衛生材料；湿布剤の基材、伸縮性テープ、包帯、手術着、サポーター、矯正着などの医療用材料；ヘアーバンド、リストバンド、時計バンド、眼鏡バンドなどのバンド用途；輪ゴム、トレーニングチューブなどの雑貨など幅広い用途に有効に使用することができる。

【0060】

【実施例】

以下、実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における、重合体組成物から得られる伸縮性材料の伸長応力、応力緩和性、引張永久歪み、並びに重合体組成物の成形加工性の測定または評価は、以下の方法によって行なった。

【0061】

a) 伸長応力

実施例1～実施例8および比較例1～比較例5で得られた厚さ1mmの帯状体を、JIS K 6251記載のダンベル2号で打ち抜いて試験片を作製した。この試験片を用いて、インストロン万能引張り試験機で25℃、つかみ具間距離70mm、試験速度20mm/分で50%伸長させた時の応力を測定した。

【0062】

b) 応力緩和性

実施例1～実施例8および比較例1～比較例5で得られた厚さ1mmの帯状体を、JIS K 6251記載のダンベル2号で打ち抜いて試験片を作製した。この試験片を用いて、インストロン万能引張り試験機で25℃、つかみ具間距離70mm、試験速度20mm/分で50%伸長させた後、そのままの状態に2時間保持した時の応力保持率を測定して、応力緩和性の指標とした。応力保持率が高いほど応力緩和性に優れている。

【0063】

c) 引張永久歪み

実施例1～実施例8および比較例1～比較例5で得られた厚さ1mmの帯状体を、JIS K 6251記載のダンベル2号で打ち抜いて試験片を作製した。この試験片を用いて、インストロン万能引張り試験機で25℃、つかみ具間距離70mm、試験速度20mm/分で100%伸長させた後、同じ速度で収縮させて応力が0となったときの永久歪みの割合を測定した。

【0064】

d) 成形加工性

実施例1～実施例8および比較例1～比較例5で得られたペレット状の重合体組成物を用いて、JIS K 7210に準じて、230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)を測定した。MFRの値が高いほど成形加工性に優れるとした。

【0065】

また、以下の実施例および比較例で使用した各成分の内容は以下のとおりである。

(a) ブロック共重合体

重合例1

(1) 窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、 α -メチルスチレン172g、シクロヘキサン251g、メチルシクロヘキサン47.3gおよびテトラヒドロフラン5.9gを仕込んだ。この混合液にsec-ブチルリチウム(1.3M、

シクロヘキサン溶液) 16.8 ml を添加し、 -10°C で5時間重合させた。重合開始3時間後のポリ α -メチルスチレン (ブロックA) の重量平均分子量をGPCにより測定したところ、ポリスチレン換算で6600であり、 α -メチルスチレンの重合転化率は90%であった。次いで、この反応混合液にブタジエン35.4 g を添加し、 -10°C で30分間攪拌して、ブロックb1の重合を行った後、シクロヘキサン1680 g を加えた。この時点での α -メチルスチレンの重合添加率は90%であり、ポリブタジエンブロック (b1) の重量平均分子量 (GPC測定、ポリスチレン換算) は3700であり、 $^1\text{H-NMR}$ 測定から求めた1,4-結合量は19%であった。

次に、この反応液にさらにブタジエン310 g を加え、 50°C で2時間重合を行なった。この時点のサンプリングで得られたブロック共重合体 (構造: A-b1-b2) のポリブタジエンブロック (b2) の重量平均分子量 (GPC測定、ポリスチレン換算) は、29800であり、 $^1\text{H-NMR}$ 測定から求めた1,4-結合量は60%であった。

【0066】

(2) 続いて、この重合反応溶液に、ジクロロジメチルシラン (0.5 Mトルエン溶液) 21.8 ml を加え、 50°C にて1時間攪拌し、ポリ (α -メチルスチレン) -ポリブタジエン-ポリ (α -メチルスチレン) のトリブロック共重合体を含む反応混合液を得た。この時のカップリング効率を、カップリング体 (ポリ (α -メチルスチレン) -ポリブタジエン-ポリ (α -メチルスチレン) トリブロック共重合体: A-b1-b2-X-b2-b1-A) と未反応ブロック共重合体 (ポリ (α -メチルスチレン) -ポリブタジエンブロック共重合体: A-b1-b2) のGPCにおけるUV吸収の面積比から算出すると94%であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果、ポリ (α -メチルスチレン) -ポリブタジエン-ポリ (α -メチルスチレン) トリブロック共重合体中の α -メチルスチレン重合体ブロック含有量は31%であり、ブタジエン重合体ブロックB全体 (すなわち、ブロックb1およびブロックb2) の1,4-結合量が55%であった。

(3) 上記(2)で得られた重合反応溶液中に、オクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成されるチーグラ系水素添加触媒を水素雰囲気下

に添加し、水素圧力0.8MPa、80℃で5時間の水素添加反応を行ない、ポリ(α-メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(α-メチルスチレン)トリブロック共重合体の水素添加物(以下、これをブロック共重合体1と略称する)を得た。得られたブロック共重合体1をGPC測定した結果、主成分はMt(平均分子量のピークトップ)=81000、Mn(数平均分子量)=78700、Mw(重量平均分子量)=79500、Mw/Mn=1.01であるポリ(α-メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(α-メチルスチレン)トリブロック共重合体の水添物(カップリング体)であり、GPCにおけるUV(254nm)吸収の面積比から、カップリング体は94%含まれることが判明した。また、¹H-NMR測定より、ブロックb1およびブロックb2から構成されるブタジエンブロックBの水素添加率は97.5%であった。これらの結果を表1にまとめて示す。

【0067】

重合例2

重合例1において、sec-ブチルリチウム(1.3M、シクロヘキサン溶液)の使用量を16.8mlから4.5mlに、ジクロロジメチルシラン(0.5M、トルエン溶液)の使用量を21.8mlから5.8mlに変えた以外は重合例1と同様にして反応操作を行ない、ブロック共重合体(以下、これをブロック共重合体2と略称する)を得た。得られたブロック共重合体2の分子性状を重合例1と同様にして求めた。結果を表1にまとめて示す。

【0068】

重合例3

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、スチレン172gおよびシクロヘキサン2000gを仕込んだ。この溶液に、sec-ブチルリチウム(1.3M、シクロヘキサン溶液)16.8mlを加え、50℃で1時間重合させた。次いで、この反応混合液にブタジエンを345gを加え、50℃で1時間重合を行なった。その後、この反応混合物にさらにジクロロジメチルシラン(0.5M、トルエン溶液)21.8mlを加えて60℃で1時間攪拌することで、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンのトリブロック共重合体を含む反応混合液を得た。

。この反応混合液にオクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成されるチーグラ系水素添加触媒を添加して、水素圧力 0.8 MPa で、80℃で5時間の水素添加反応を行ない、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体3と略称する）を得た。得られたブロック共重合体3の分子性状を重合例1と同様にして求めた。結果を表1にまとめて示す。

【0069】

【表1】

表1 ブロック共重合体の分子性状

略 称	ブロックの 結合タイプ	重量平均 分子量 (GPC)	重合体ブロックA		重合体ブロックB	
			構成成分	含有量 (質量%)	構成成分	水素添加率 (%)
ブロック共重合体1	A-B-A	79,500	α -メチルスチレン	31	ブタジエン	97.5
ブロック共重合体2	A-B-A	301,000	α -メチルスチレン	31	ブタジエン	97.0
ブロック共重合体3	A-B-A	80,500	スチレン	31	ブタジエン	98.7

【0070】

(b) アクリル系樹脂

重合例4

還流冷却管を備えた容量 1000 ml の三口フラスコに純水 500 g を入れ、十分に窒素置換した後、メタクリル酸メチル 425 g、アクリル酸メチル 55 g、ラウリルパーオキシド 2.5 g およびラウリルメルカプタン 4 g の混合溶液を仕込み、80℃で4時間重合を行ない、アクリル系樹脂（以下、これをアクリル系樹脂1と略称する）を得た。なお、得られたアクリル系樹脂1の20℃、クロロホルム中での固有粘度は 0.301 dl/g であった。

【0071】

(c) 軟化剤

c-1 : ダイアナプロセス PW-380 (商品名)

(出光石油化学(株)製;パラフィン系プロセスオイル)

c-2 : ダイアナプロセス PW-90 (商品名)

(出光石油化学(株)製;パラフィン系プロセスオイル)

【0072】

《実施例1～8、比較例1～5》

(1) ブロック共重合体1～3、アクリル系樹脂1および軟化剤c-1～c-2を、下記の表2～3に示す配合に従って、ヘンシェルミキサーを使用して予め一括して混合し、二軸押出し機（東芝機械（株）製TEM-35B）に供給して230℃で混練した後、ストランド状に押出し、切断して、ペレット状の重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物のMFRを上記の方法で測定したところ、下記表2～3に示すとおりであった。

(2) 上記(1)で得られたペレット状の重合体組成物を、Tダイを取付けた押出成形機（東洋精機（株）製ラボプラストミル100C100）を使用して、実施例1、2および比較例4、5においてはシリンダー温度230℃、その他の実施例および比較例においてはシリンダー温度210℃の条件下に、厚み1mmの帯状体を作製し、伸長応力、応力緩和性、引張永久歪みを上記の方法で測定したところ、下記表2～3に示すとおりであった。

【0073】

【表2】

表 2								
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
重合体組成物（質量部）								
(a) ブロック共重合体 ブロック共重合体1	60	50	54	54	63	45	36	32
(b) アクリル系樹脂 アクリル系樹脂1	40	50	36	36	27	45	54	48
(c) 軟化剤 c-1 c-2			10	10	10	10	10	20
伸長応力(MPa)	3.14	5.27	1.34	1.72	1.60	2.07	3.01	1.25
応力保持率(%)	78	78	78	82	81	80	78	77
引張永久歪み(%)	4.97	3.99	4.50	4.29	5.00	4.08	4.63	4.77
MFR(g/10分)	1.2	1.0	15	10	11	8.3	12	98

【0074】

【表 3】

表 3

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
重合体組成物 (質量部)					
(a) ブロック共重合体					
ブロック共重合体 1	30	24	27		
ブロック共重合体 2					32
ブロック共重合体 3				54	
(b) アクリル系樹脂					
アクリル系樹脂 1	70	56	18	36	48
(c) 軟化剤					
c-1		20	55	10	20
伸長応力 (MPa)	*	3.89	0.10	3.02	9.12
応力保持率 (%)	*	45	85	53	42
引張永久歪み (%)	*	9.00	7.40	7.93	10.0
MFR (g/10分)	57	>100	>100	1.9	0.01

*試験片が破断して測定不能

【0075】

上記の表 2 の結果から、ブロック共重合体 1 とアクリル系樹脂 1 の配合比 (質量比) が式① $[0.05 \leq Wb/Wa \leq 2]$ の範囲を満足し、軟化剤を、式② $[Wc/(Wa + Wb + Wc) \leq 0.5]$ を満足する量で含有する重合体組成物からなる実施例 1～8 の伸縮性材料は、伸長応力、応力緩和性、引張永久歪みおよび成形加工性をバランス良く兼ね備えていることがわかる。

【0076】

それに対して、比較例 1 の伸縮性材料は、かかる伸縮性材料を形成する重合体組成物のブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂の配合比 (質量比) が 2.34 であって式①の範囲を満足していないため、試験片が測定途中で破断し、応力緩和性や引張永久歪みなどを測定することができない。

【0077】

比較例 2 の伸縮性材料は、かかる伸縮性材料を形成する重合体組成物に軟化剤を式②の範囲で含有するが、ブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂の配合比 (質量比) が比較例 1 と同じ 2.34 であって式①の範囲を満足していないため、応力緩和性、応力保持率および引張永久歪みが劣っている。

【 0 0 7 8 】

比較例 3 の伸縮性材料は、かかる伸縮性材料を形成する重合体組成物の軟化剤の配合量が式②を満足していない（過剰である）ことにより、伸長応力や引張永久歪みが劣っている。

【 0 0 7 9 】

比較例 4 の伸縮性材料は、かかる伸縮性材料を形成する重合体組成物のブロック共重合体 3 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比が式①を満足し、かつ軟化剤の配合比（質量比）も式②を満足しているが、ブロック共重合体 3 を構成する重合体ブロック A がポリスチレンのため、実施例 4 と比較すると、応力緩和性、引張永久歪みおよび成形加工性が劣っている。

【 0 0 8 0 】

比較例 5 の伸縮性材料は、かかる伸縮性材料を形成する重合体組成物のブロック共重合体 2 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①を満足し、かつ軟化剤の配合比（質量比）が式②を満足しているが、ブロック共重合体 2 の重量平均分子量が 2 0 0, 0 0 0 を超えるため、実施例 8 と比較すると、応力緩和性、引張永久歪みおよび成形加工性が劣っている。

【 0 0 8 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、柔軟性、ゴム弾性、力学的強度、応力緩和性が良好で引張永久歪みが小さく、成形加工が容易な重合体組成物からなり、伸長応力などに代表される伸長特性に優れる伸縮性材料を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性、ゴム弾性、力学的強度、応力緩和性が良好で引張永久歪みが小さく、成形加工が容易な重合体組成物からなり、伸長応力などに代表される伸長特性に優れる伸縮性材料の提供。

【解決手段】 (a) α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAと、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロックBを有する重量平均分子量が30,000~200,000のブロック共重合体、(b) アクリル系樹脂および(c) 軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比(質量比)で含有する重合体組成物からなる伸縮性材料。

$$0.05 \leq Wb / Wa \leq 2 \quad \text{①}$$

$$Wc / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、Wa、WbおよびWcは重合体組成物を構成するブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)および軟化剤(c)の各成分の含有量(質量)を示す。]

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名	株式会社クラレ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.